

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-023525

(43)Date of publication of application : 29.01.1999

(51)Int.Cl.

G01N 27/416

A23L 3/3418

G01N 27/41

G01N 27/409

(21)Application number : 09-173557

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO  
LTD

(22)Date of filing : 30.06.1997

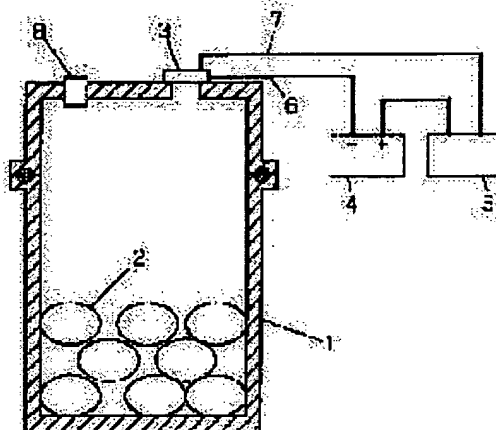
(72)Inventor : MUKAI YUJI  
TAKAHASHI YASUHIITO

## (54) OXYGEN ATMOSPHERE REGULATING PRESERVATION CABINET AND OXYGEN CONCENTRATION MEASURING METHOD

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To preserve food without using a refrigerating machine and save electric power by laminating a first electrode, an oxygen ion conductive solid electrolyte, and a second electrode to form an oxygen pump.

**SOLUTION:** Food 2 is stored in a sealed container 1. An oxygen pump 3 and a power circuit 4 applying a DC voltage to the oxygen pump 3 are provided. Zirconia has oxygen ion conductivity when it is heated. When a heater section heats a zirconia thin film and the power circuit 4 applies a negative voltage to a first electrode and a positive voltage to a second electrode, the oxygen ions with a negative potential in the zirconia thin film are moved toward the second electrode from the first electrode and are robbed of electrons by the second electrode and are discharged into the atmosphere as oxygen gas. The first electrode reduces the oxygen gas from the gas in the sealed container 1 and feeds it to the zirconia thin film. Oxygen is sucked by the oxygen pump 3 and is discharged into the atmosphere. The oxygen concentration in the sealed container 1



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

is reduced, and the putrefaction of the food 2 is suppressed.

---

#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.12.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3473332

[Date of registration] 19.09.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-23525

(43) 公開日 平成11年(1999) 1月29日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

G 0 1 N 27/416

G 0 1 N 27/46

3 2 1

A 2 3 L 3/3418

A 2 3 L 3/3418

G 0 1 N 27/41

G 0 1 N 27/46

3 2 5 Z

27/409

3 8 1

27/58

B

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願平9-173557

(22) 出願日

平成9年(1997) 6月30日

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 向井 裕二

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器

産業株式会社内

(72) 発明者 高橋 康仁

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器

産業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 滝本 智之 (外1名)

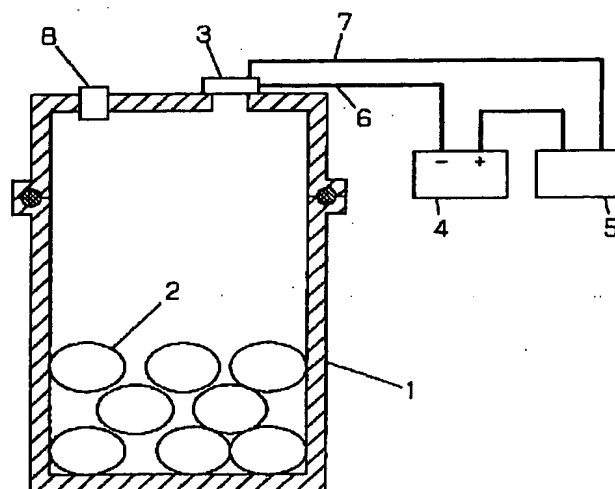
(54) 【発明の名称】 酸素雰囲気調節保存庫および酸素濃度測定方法

(57) 【要約】

【課題】 食品の保存には冷凍機を用いる方法や保存雰囲気炭酸ガス等で置換する方法が用いられているが、消費電力が大きく、また炭酸ガス等を供給する手段が必要であった。

【解決手段】 これらの課題を解決するため、本発明では酸素イオン伝導体を使った酸素ポンプを用いて脱酸素雰囲気下で保存を行う。また、酸素ポンプに流れる電流や起電力を測定することによって保存庫内の酸素濃度を測定する。

1 密閉容器  
3 酸素ポンプ  
4 電源回路  
5 電流測定回路



**【特許請求の範囲】**

【請求項1】 第一電極と酸素イオン伝導性固体電解質と第二電極を積層して形成した酸素ポンプと、密閉可能な容器と、前記第一電極と第二電極間に電位差を印加する電気回路とを備え、

前記酸素ポンプは、第一電極と第二電極がそれぞれ前記密閉容器の内部の気体と外部の気体に接するように配置されていることを特徴とする酸素雰囲気調節保存庫。

【請求項2】 酸素ポンプの第一電極と第二電極間に流れる電流量を測定する電気回路を設けた請求項1記載の酸素雰囲気調節保存庫。

【請求項3】 酸素ポンプの第一電極と第二電極間の電位差を測定する電気回路を設けた請求項1記載の酸素雰囲気調節保存庫。

【請求項4】 第一電極と酸素イオン伝導性固体電解質と第二電極を積層して形成した酸素ポンプと、密閉可能な容器と、前記第一電極と第二電極間に電位差を印加する電気回路とを備え、前記酸素ポンプは、第一電極と第二電極がそれぞれ前記密閉容器の内部の気体と外部の気体に接するように配置された酸素雰囲気調節保存庫において、

前記第一電極と第二電極間に流れる電流量を測定することにより前記密閉容器内の酸素濃度を測定する酸素濃度測定方法。

【請求項5】 第一電極と酸素イオン伝導性固体電解質と第二電極を積層して形成した酸素ポンプと、密閉可能な容器と、前記第一電極と第二電極間に電位差を印加する電気回路とを備え、前記酸素ポンプは、第一電極と第二電極がそれぞれ前記密閉容器の内部の気体と外部の気体に接するように配置された酸素雰囲気調節保存庫において、前記第一電極と第二電極間の電位差を測定するとにより前記密閉容器内の酸素濃度を測定する酸素濃度測定方法。

【請求項6】 第一電極と酸素イオン伝導性固体電解質と第二電極を積層して形成した酸素ポンプと、密閉可能な容器と、前記第一電極と第二電極間にそれぞれ相対的に負電圧と正電圧を印加する電気回路とを備え、前記酸素ポンプは、第一電極と第二電極が各々前記密閉容器の内部の気体と外部の気体に接するように配置されており、

前記電気回路は、前記密閉容器内の酸素濃度が低下と上昇を繰り返すように、前記酸素ポンプに印加する電圧を制御するよう構成された酸素雰囲気調整保存庫。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は物品、特に食品の保存庫に関するものであり、より詳細には保存に供する保存庫と、その保存雰囲気中の酸素濃度の測定方法に係わるものである。

**【0002】**

【従来の技術】従来、食品の腐敗を抑制し新鮮に保つための保存庫には冷蔵庫や冷凍庫等の低温保存庫が広く用いられている。

【0003】一方、業務用の一部の保存庫には保存雰囲気を炭酸ガス等の不活性ガスで置換した雰囲気ガス調節保存庫も利用されている（例えば、椎名武夫著、“文献にみる青果物の鮮度保持”、（株）流通システム研究センター発行、を参照のこと）。

**【0004】**

【発明が解決しようとする課題】しかし低温保存庫では冷凍機が必要であるため、装置が大がかりになってしまうという課題があった。しかも一般的に冷凍機の消費電力が大であるため運転コストが高いという課題もあった。

【0005】一方、雰囲気ガス調節保存庫では炭酸ガスを供給するためのガスポンプが必要であり、ポンプの交換等に手間がかかるという課題があった。炭酸ガスを供給する手段として、燃料を燃焼して生じる炭酸ガスを利用するものもあるが、この場合も燃料の供給が必要であり、手間がかかってしまう。

**【0006】**

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、本発明では第一電極と酸素イオン伝導性固体電解質と第二電極を積層して形成した酸素ポンプと、密閉可能な容器を有し、前記酸素ポンプの第一電極と第二電極を各々前記密閉容器の内部の気体と外部の気体に接するように配置し、前記第一電極と第二電極間に電位差を印加する電気回路と、前記第一電極と第二電極間に流れる電流量を測定する電気回路を設けた酸素雰囲気調節保存庫を用いる。この酸素雰囲気調節保存庫の酸素濃度測定は、第一電極と第二電極間の電流量から測定する。

【0007】また、第一電極と酸素イオン伝導性固体電解質と第二電極を積層して形成した酸素ポンプと、密閉可能な容器を有し、前記酸素ポンプの第一電極と第二電極を各々前記密閉容器の内部の気体と外部の気体に接するように配置し、前記第一電極と第二電極間に電位差を印加する電気回路を接続するとともに、前記第一電極と第二電極間の電位差を測定する電気回路を設けた酸素雰囲気調節保存庫を用いる。この酸素雰囲気調節保存庫の酸素濃度測定は、第一電極と第二電極間の電位差から測定する。

【0008】また、容器内の酸素濃度を定期的に上昇させる手段も設ける。

**【0009】**

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について、図1から図8を用いて説明する。

【0010】（実施の形態1）図1は本発明の酸素雰囲気調節保存庫の第一の実施例の概略構成図である。この保存庫の動作を以下に説明する。

【0011】図1において、1は密閉容器であり、内部には青果物等の食品2が納められている。3は酸素ポンプであり、4は酸素ポンプ3に直流電圧を印加する電源回路、5は酸素ポンプ3に流れる電流を測定する電流測定回路、6と7は各々電源回路4の負電圧端子と正電圧端子へ接続された配線で、8は逆止弁である。

【0012】図2にはこの酸素ポンプ3の詳細な構成を図示している。図2において、酸素ポンプ3は、アルミナからなる多孔質基材9の上に白金微粒子を結合してなる第一電極10と厚さ1 $\mu$ mのジルコニア薄膜11と白金微粒子を結合してなる第二電極12を積層したポンプ部13と、アルミナ板14上に導電性ペーストをスクリーン印刷でパターン形成してなるヒータ線15とヒータ電源16からなるヒータ部17から構成されている。

【0013】ヒータ部17は図示したようにポンプ部13に対向して配置し、ヒータ部17を加熱することによってジルコニア薄膜11を加熱できるようにしている。なお、ポンプ部13の第一電極10は多孔質基材9を通じて密閉容器1の内側の気体に接しており、第二電極12は密閉容器1の外側の大気に接している。

【0014】ここで、酸素ポンプ3の動作を説明しておく。ジルコニアは加熱することにより酸素イオン伝導性を持つ。そこで、ヒータ部17によってジルコニア薄膜11を加熱し、図1の電源回路4によって第一電極10に負電圧、第二電極12に正電圧を印加すると、ジルコニア薄膜11内の負電位を有する酸素イオンが第一電極10から第二電極12の方向へ移動し、第二電極12によって電子を奪われて、酸素ガスとなって大気中へ放出される。一方、第一電極10では密閉容器1内の気体中から酸素ガスを還元し、負の酸素イオンとしてジルコニア薄膜11へ供給する。従って、密閉容器1内の酸素は図2の矢印Aに示すように酸素ポンプ3へ吸収され、矢印Bの様に大気中へ放出される。このように酸素イオン伝導性を有する固体電解質を用いることによって酸素ポンプ3を形成している。

【0015】なお、本実施例ではジルコニアをスパッタリング法で形成した厚さ1 $\mu$ mの薄膜とすることにより酸素イオンの移動抵抗を減少して酸素ポンプ3の動作温度を下げる工夫を行っている。

【0016】また、周囲の温度が酸素ポンプの動作温度より高い状況においては、ヒータ部17は必要ないことはいうまでもない。

【0017】このように酸素ポンプ3を用いることにより、密閉容器1の酸素濃度を下げることができる。そのため、容器内部でのカビ等の好気性腐敗菌の発生を抑え、食品2の腐敗を抑制し長期間の保存を可能としている。図3には本実施例の酸素雰囲気調節保存庫の動作特性を示しており、酸素ポンプ3の動作時間とともに密閉容器1内の酸素濃度が低下する様子を示している。

【0018】なお、密閉容器1内の酸素を外部へ取り出

すと密閉容器1内の圧力が大気圧より下がってしまう。そこで、本実施例では密閉容器1の外部から内部へのみ気体を流通する逆止弁8を用いて容器外部の空気を導入し、負圧の発生を抑えている。

【0019】一方、図4は電流測定回路5で測定した電流量を図示したものである。密閉容器1内の酸素濃度が低下するにつれ酸素ポンプ3に供給される酸素量が低下するため電流量は減少する。この特性を利用して、本発明では密閉容器1内の酸素濃度を算出する。すなわち、予め図4の特性を測定しておき、酸素ポンプ3の動作時に電流測定回路5で測定した電流量と図4の特性から密閉容器1内の酸素濃度を評価するものである。本発明を用いると、食品2の雰囲気中の酸素濃度を測定するための酸素濃度計を別途用いることなく酸素濃度を測定することができる。また、本実施例の発明では酸素ポンプ3を動作させながらリアルタイムに酸素濃度を測定できるという特徴もある。

【0020】更に、酸素ポンプを用いる方法では必要な電力はヒータ部17の加熱と酸素イオンの移動に要する電力のみであり、食品を冷蔵や冷凍する方法に比べ大幅に少なくすむ。しかも、従来の技術のように炭酸ガス等を供給する装置を別途用いる必要がないため、保存庫を小型にできるという特徴もある。

【0021】また、酸化による物品、食品の変質を防止するのにも効果がある。たとえば、炊飯器に応用すれば、酸化によるご飯の黄変を抑えることが可能となる。

【0022】(実施の形態2) 図5に本発明の第二の実施例の概略構成図を示す。本実施例において、前述の実施例と同等の構成要素には同じ番号を付けている。18は電圧計であり、配線6、7を通じて第一電極10と第二電極12の間の電位差を測定できるように接続されている。19と20はオンオフスイッチであり、19と20は排他的にいずれか一方がオンまたはオフとなるように制御装置21によって制御されている。

【0023】前述の図3と図4は酸素ポンプ3に電圧を印加することによって酸素濃度差が発生することを示した図であるが、逆に酸素ポンプ3の第一電極10と第二電極12を異なる酸素濃度雰囲気に曝すと、酸素ポンプ3は濃淡電池となり、図6に示したように起電力を発生する。

【0024】本実施例はこの酸素ポンプ3の濃淡電池によって発生する起電力から密閉容器1内の酸素濃度を測定するものである。具体的な動作は次の通りである。図5において密閉容器1の酸素を排出する際にはオンオフスイッチ19をオンにして酸素ポンプ3の両電極へ電圧を印加する。次に、密閉容器1内の酸素濃度を測定する際には、オンオフスイッチ20をオンにし、電圧計18を用いて起電力を測定する。この起電力と、予め測定しておいた図6の特性図から酸素ポンプ3の両側の酸素濃度を知ることができる。なお、この場合得られる濃度差

は密閉容器1の周囲の空気酸素濃度との差であるが、空気中の酸素濃度はほぼ21%で一定としてかまわない。

【0025】本実施例を用いれば別途酸素濃度計を用いることなく、食品2の雰囲気酸素濃度を測定することができる。

【0026】(実施の形態3) 本発明の第三の実施例を図7に示す。上述の実施例と同様に、前述の実施例と同等の構成要素には同じ番号を付けている。本実施例では負圧を抑えるための逆止弁8の代わりに細い穴の空いた毛細管22を用いている。毛細管22を用いると、常にこの穴を通じて気体が入り出すために酸素ポンプ3を動作したときの密閉容器1内の酸素濃度の減少速度は低下してしまう。しかし、図9に示したように、酸素ポンプ3の動作を停止することによって、密閉容器1内の酸素濃度を急速に上昇させることができる。

【0027】一般に、食品を脱酸素雰囲気下で保存することにより酸化による劣化と、カビ等の好気性腐敗菌による腐敗を防ぐことができ、食品を長期間保存することができる。しかし、食中毒の原因となるサルモネラ菌や黄色ブドウ球菌は通性嫌気性、ボツリヌス菌は偏性嫌気性であり、脱酸素雰囲気下でも増殖してしまう。これらの菌が食品に付着している場合、脱酸素雰囲気下での保存はこれらの嫌気性細菌を増殖させてしまうおそれがある。本実施例は密閉容器1内に定期的に空気を導入し嫌気性細菌を死滅あるいは繁殖を抑制するものである。

【0028】本実施例では密閉容器1に毛細管22を設けており、酸素ポンプ3の動作を停止すると毛細管22を通じて密閉容器1内の低酸素濃度の気体と外部の空気が速やかに入れ代わり、密閉容器1内の酸素濃度は外部の空気と等しくなる。その後酸素ポンプ3を動作し密閉容器1内の酸素濃度を減少させる。このように、本実施例では酸素ポンプ3の動作と停止のみで密閉容器1内の

酸素濃度を制御でき、好気性と嫌気性の両方の細菌による腐敗を抑制することができる。

【0029】なお、酸素ポンプ3の第一電極10と第二電極12に酸素ポンプ動作時と逆の電圧を印加し、密閉容器1の外部から内部へ酸素を送り込むことによって密閉容器1内を一時的に富酸素化して嫌気性細菌を死滅させてもよい。

【0030】

【発明の効果】本発明を用いることにより、冷凍機を使用することなく食品を保存することができるため、保存装置の小型化と省電力化を図ることができる。また、本発明の技術では、ガスボンベなどを別途用意する必要がないという利点もある。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第一の実施例の形態による酸素雰囲気調節保存庫の概略構成図

【図2】酸素ポンプの概略構成図

【図3】酸素ポンプの動作による保存庫内の酸素濃度変化の特性図

【図4】酸素ポンプの動作時に流れる電流量の特性図

【図5】本発明の第二の実施例の形態による酸素雰囲気調節保存庫の概略構成図

【図6】酸素ポンプが濃淡電池の形成によって発生する起電力の特性図

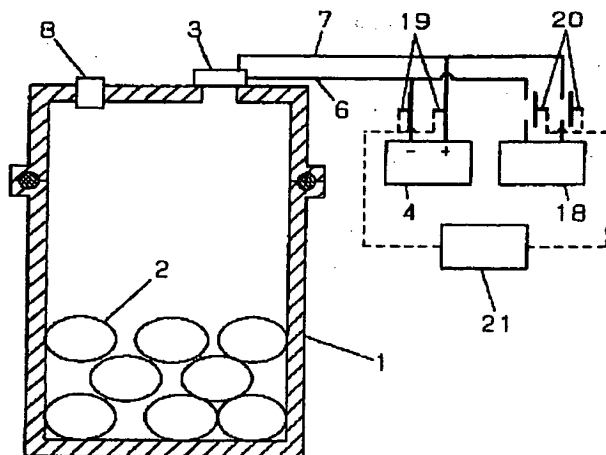
【図7】本発明の第三の実施例の形態による酸素雰囲気調節保存庫の概略構成図

【図8】酸素ポンプ停止時の保存庫内の酸素濃度変化の特性図

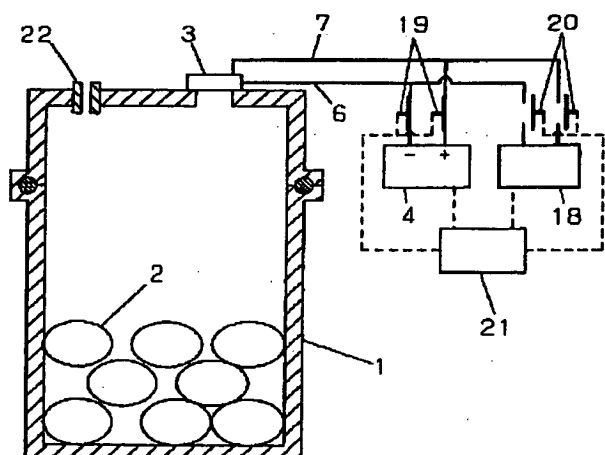
【符号の説明】

- 1 密閉容器
- 3 酸素ポンプ
- 4 電源回路
- 5 電流測定回路

【図5】

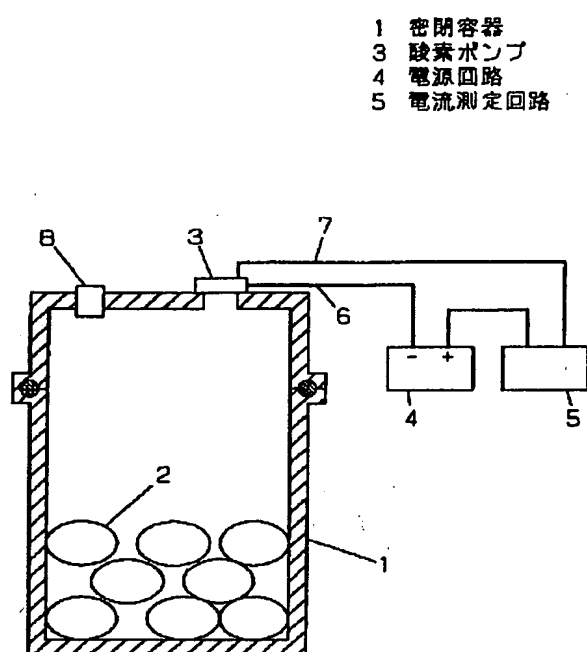


【図7】

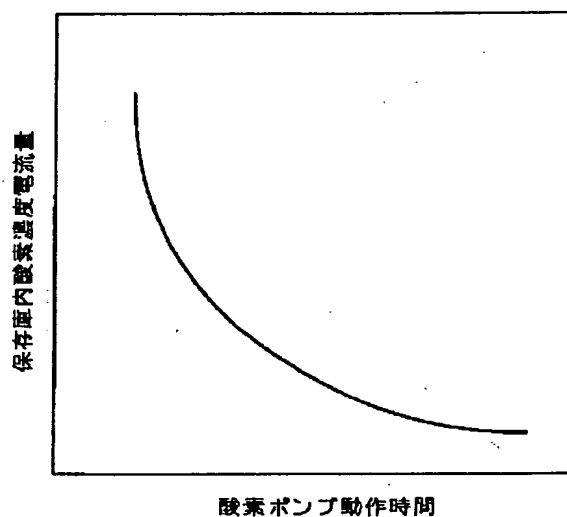




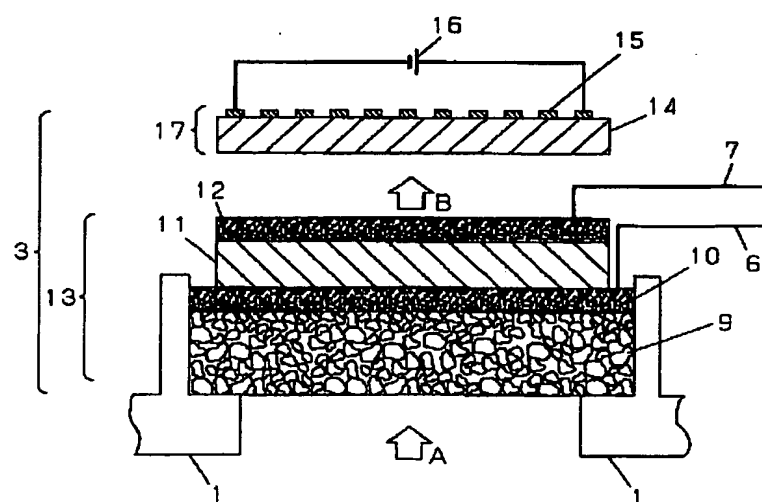
【図1】



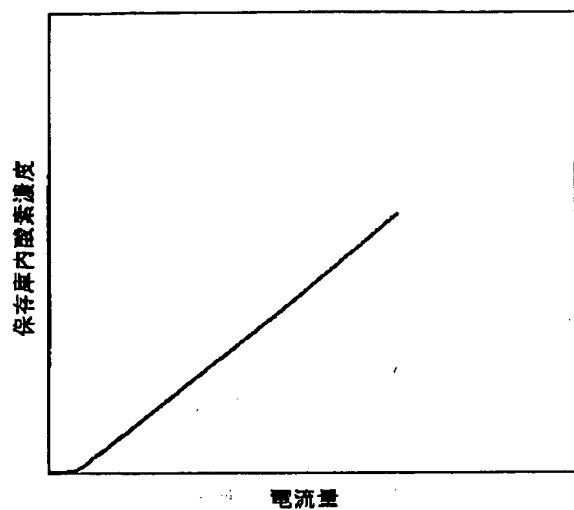
【図3】



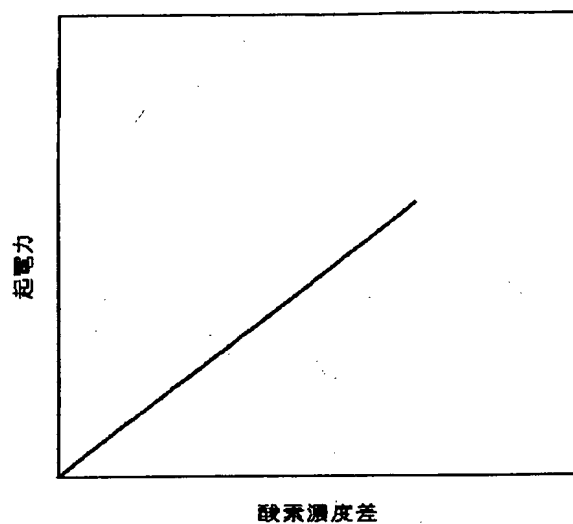
【図2】



【図4】



【図6】



【図8】

